CHAPITRE X : THERMODYNAMIQUE AU VOISINAGE DE L'EQUILIBRE PHENOMENES DE DIFFUSION

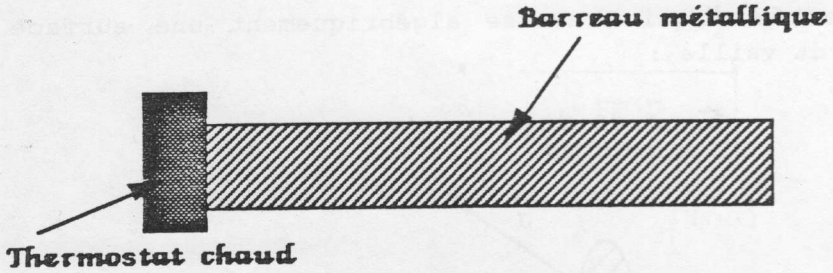
☞ Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à des systèmes en équilibre thermodynamique. Les variables d'état étaient parfaitement définies et indépendantes du temps.

Lorsqu'un système évolue d'un premier à un second état d'équilibre, il se trouve lors de l'évolution hors équilibre thermodynamique. Il existe alors des flux de matière ou d'énergie dans le système. L'étude des systèmes hors équilibre est une science complexe et encore inachevée. C'est Boltzmann qui le premier a établi une équation pour l'étude de tels systèmes. On étudiera les flux de matière et d'énergie dans des **systèmes proches de l'équilibre thermodynamique.**

I : GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE HORS EQUILIBRE

1-1 : Position du problème.

De nombreux systèmes peuvent se trouver de manière prolongée ou transitoire dans un état hors équilibre. C'est le cas d'un barreau métallique dont l'une des extrémités est portée à une température plus élevée que l'autre. On comprend intuitivement qu'il existera un flux d'énergie dans le barreau pour homogénéiser la température du système.



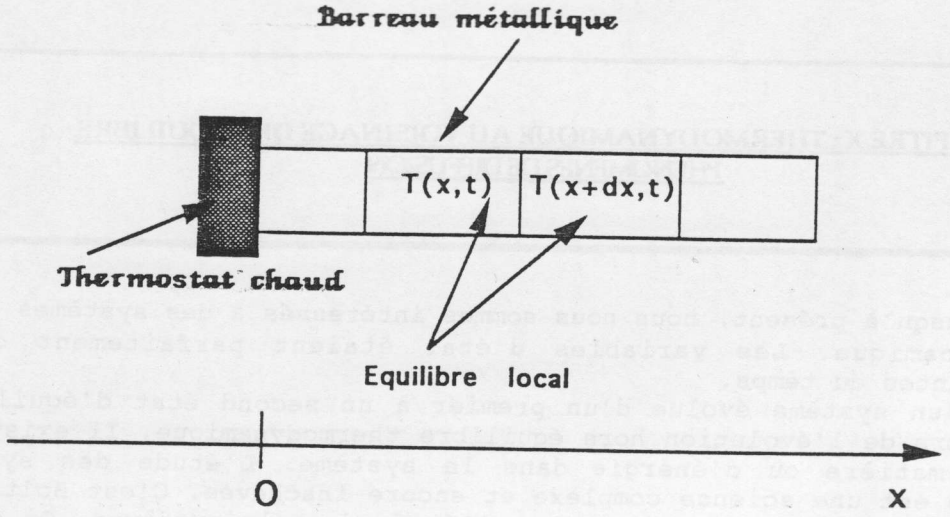
Tant que le thermostat chaud est allumé, le système est hors équilibre de manière permanente. En revanche, si on éteint le thermostat à un instant donné la température du barreau tend à s'homogénéiser au bout d'un temps T fini et le barreau prend un nouvel état d'équilibre. Comment s'établit l'équilibre thermodynamique ?

L'expérience montre qu'il existe deux échelles de temps dans cet établissement.

Dans un premier temps τ, il s'établit un équilibre local. Autour de chaque point M du système, dans des volumes petits à l'échelle macroscopique mais grand à l'échelle microscopique, le système n'évolue plus. On peut donc définir en ces points une pression locale P(M,t) et une température locale T(M,t) ou tout autre paramètre intensif (énergie interne volumique u(M,t), masse volumique ρ(M,t) etc..). Le système est à ce moment là constitué de sous-systèmes indépendamment en équilibre mais en déséquilibre les uns par rapport aux autres. C'est l'équilibre microscopique.

Dans un second temps, le couplage entre sous-système permet d'atteindre un équilibre macroscopique au bout d'un temps T macroscopique.

On a toujours $T \gg \tau$ et, si le déséquilibre est permanent : $T = \infty$



On se placera dans la suite de ce cours à des temps t tels que $T > t >> \tau$. Il est alors possible de définir localement une température, une pression, une concentration etc..

1-2 : Conséquences.

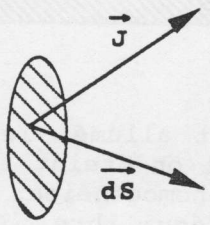
Les sous systèmes n'étant pas en équilibre les uns par rapport aux autres, il existe entre eux des gradients de paramètres intensifs (pression ,température, potentiel électrique etc ...). Ce gradient va donner naissance à des courants (au sens usuels du terme) qui tendent à établir un équilibre global.

Ainsi, à un gradient de température correspond un courant d'énergie tandis qu'un gradient de potentiel électrique provoque un courant électrique.

On caractérise le courant par un vecteur densité de courant $\vec{J}$ tel que la quantité transportée $d\zeta$ qui traverse algébriquement une surface $\vec{dS}$ orientée pendant la durée dt vaille :

$$d\zeta = \vec{J}.\vec{dS}\ dt$$

extensif



Si les gradients de paramètres intensifs ne sont pas trop élevés, on peut linéariser le phénomène en considérant que l'effet est proportionnel à la cause c'est à dire que $\vec{J}$ est proportionnel au gradient de paramètre intensif qui en est responsable.

$$\vec{J} \propto \text{(gradient de paramètre intensif)}$$

1-3 : Exemples.

Qantité transportée	déséquilibre	Loi phénoménologique
Particules	$\overrightarrow{\text{grad}n}$	Loi de Fick: $\vec{J} = -D\overrightarrow{\text{grad}n}$
Energie	$\overrightarrow{\text{grad}T}$	Loi de Fourier: $\vec{J} = -\lambda\overrightarrow{\text{grad}T}$
Charge	$\overrightarrow{\text{grad}V}$	Loi d'Ohm: $\vec{J} = -\sigma\overrightarrow{\text{grad}V}$

n concentration de particule

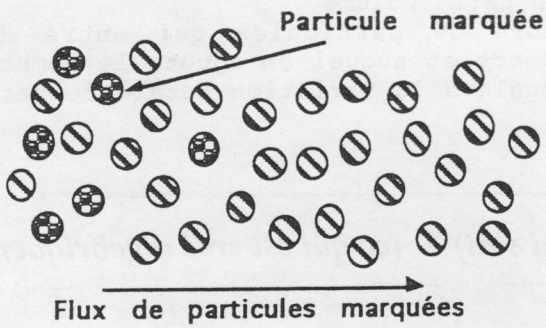
$\vec{J} = +\sigma\vec{E}$

II: ASPECT MACROSCOPIQUE DE LA DIFFUSION.

2-1 : Le problème de la diffusion.

La diffusion est un transport de matière sans mouvement d'ensemble de celle-ci (transport microscopique). C'est par exemple le phénomène qui se produit lorsque dans une pièce sans courant d'air, on ouvre un flacon de parfum. L'odeur se répand rapidement dans toute la pièce par diffusion des molécules de "parfum" dans l'air. Cette diffusion n'est due qu'aux chocs entre les molécules du "parfum" et celle de l'air. C'est aussi le phénomène qui se produit dans les alvéoles du poumon lors de la respiration.

Il est quelquefois possible dans un système de marquer ou de repérer un certain nombre d'atomes ou de molécules. C'est le cas de l'uranium qui contient une faible proportion d'uranium 235 (0,72%) parmi l'uranium 238. Si la concentration en particules marquées est uniforme dans le système thermodynamique, on conçoit bien qu'il n'existera pas de transport de matière. En revanche, si au départ certaines régions sont plus riches que d'autres en ces particules, il s'établit un flux de matière pour compenser ce déséquilibre. On parle d'**autodiffusion** des particules marquées. C'est cette autodiffusion que nous allons étudier.



2-2 : Loi de Fick. loi phénoménologique

2-2-1 : Cas d'un problème unidimensionnel.

On se place tout d'abord dans le cas où la concentration n en particules marquées à une date t ne dépend que d'une coordonnée de l'espace (x par exemple), n est donc une fonction de x et de t.

S'il existe dans le matériau un courant de particules, c'est parce qu'il existe une variation de n selon Ox traduite par la dérivée $\frac{\partial n}{\partial x}$ (Cause). Le vecteur densité de courant $\vec{J}$ (effet) est forcément selon Ox.

Si on reste dans une physique linéaire, l'effet est proportionnel à la cause soit :

$$J_x = - D\frac{\partial n}{\partial x}$$

Ceci constitue la loi de Fick. D est un coefficient **positif** appelé coefficient d'autodiffusion du gaz. Le signe - de la loi résulte de ce qu'intuitivement le courant de particules va des régions les plus riches vers les régions les plus pauvres en entités marquées. On négligera dans ce cours les faibles variations de D avec x.

2-2-2 : Généralisation.

Si n varie en tout point de l'espace, l'effet $\vec{J}$ est proportionnel au gradient de concentration soit :

$$\vec{J} = -D\overrightarrow{\text{grad}}n$$

Le vecteur densité de courant descend les lignes du champ du gradient de concentration. On notera que par homogénéité, D a la dimension d'une distance au carré sur un temps.

2-3 : Equation de la diffusion.

2-3-1 : Cas unidimensionnel.

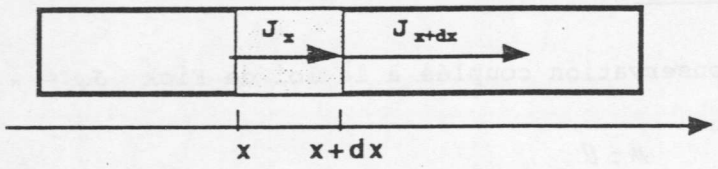
On considère un matériau contenant des particules marquées à la concentration n(x,t) (nombre de particules par unité de volume). Au sein du matériau, il se crée algébriquement, en un point x et à la date t, u(x,t) particules marquées par unité de temps et de volume. Trouver l'évolution de n en fonction des variables x et t revient à écrire la conservation du nombre de particules marquées entre t et t+dt dans un petit volume .

Ecrivons donc que le nombre de particules qui entre dans un volume élémentaire moins celui qui en sort et auquel on ajoute le nombre de celles qui sont crées algébriquement est égale à la variation totale de particules dans ce volume.

Variation = (ce qui entre) - (ce qui sort) + (ce qui est créé algébriquement)

ce qui entre $d\varphi = \vec{j}.d\vec{s}\,dt$

Considérons un cylindre de matière d'axe Ox délimité par les plans x et x+dx de surface de base S.



En x, il entre pendant dt le nombre de particules, $J_x Sdt$ où J_x est la composante x du vecteur densité de courant de particules calculée à l'abscisse x.
En x+dx, il sort $J_{x+dx}Sdt$ où J_{x+dx} est la composante x du vecteur densité de courant de particules calculée à l'abscisse x+dx.
Enfin, il est créé $u(x,t)Sdxdt$ particules dans la tranche pendant la durée dt.
Le nombre de particules dans la tranche vaut N = nSdx. Sa variation pendant dt vaut donc dN = dnSdx.
Le bilan global s'écrit donc après simplification par dSdt :

$$\frac{\partial n}{\partial t}\,dx = -J_{x+dx} + J_x + u\,dx$$

Or $J_{x+dx} - J_x = + \frac{\partial J_x}{\partial x}\,dx$ au second ordre près en dx d'où l'équation de la diffusion :

$$(1)\quad \boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} + u}$$

2-3-2 :Généralisation:

En raisonnant sur un petit parallélépipède, on trouve par généralisation :

$$(2)\quad \frac{\partial n}{\partial t} = -\left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right) + u$$

La quantité $\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}$ est appelée divergence du vecteur $\vec{J}$ et se note $\mathrm{div}\vec{J}$.
On a donc sous une autre forme :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\mathrm{div}\vec{J} + u$$

De manière générale, si ζ désigne la quantité transportée (Charge,énergie,particule..), ρ_ζ la quantité de ζ par unité de volume $\vec{J_\zeta}$ le vecteur densité de courant de ζ et u la quantité de "ζ" créée par unité de volume et de temps, la conservation de ζ s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_\zeta}{\partial t} = -\mathrm{div}\vec{J_\zeta} + u$$

Il est très important de noter que ces lois de conservation se démontrent indépendamment des lois phénoménologiques définissant le vecteur densité de courant de la quantité transportée.

2-4 : Couplage de l'équation de conservation et de la loi de Fick.

2-4-1 : Cas unidimensionnel.

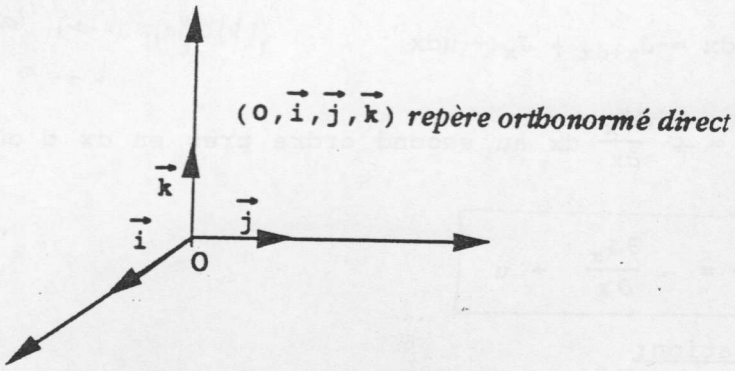
L'équation (1) de conservation couplée à la loi de Fick $J_x = - D\frac{\partial n}{\partial x}$ donne de suite : $D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial n}{\partial t}$.

C'est une équation aux dérivées partielles de n qui présente une très grande richesse de solutions.

2-4-2 : Généralisation à trois dimension.

A trois dimension, le vecteur $\vec{J}$ vaut selon la loi de Fick :

$$\vec{J} = - D\left(\frac{\partial n}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial n}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial n}{\partial z}\vec{k}\right)$$



Cette loi couplée à l'équation (2) de conservation permet d'écrire :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n + u$$

avec $\Delta n = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$

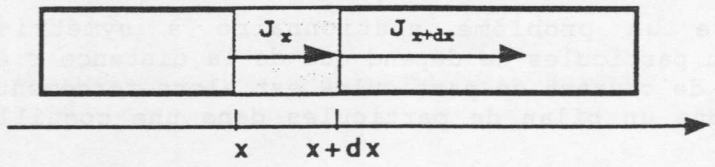
2-5 : Exemple : le régime stationnaire unidirectionnel.

On parle de régime stationnaire quand dans un volume élémentaire donné, il n'y a plus d'accumulation de la quantité transportée. Ceci équivaut à dire que la quantité transportée ne dépend plus du temps. On suppose que les matériaux étudiés vérifient la loi de Fick. On suppose de plus qu'il n'y a pas de création de particules (u = 0).

2-5-1 : Problème unidimensionnel.

2-5-1-1 :Présentation du problème.

Reprenons un cas précédemment étudié où la concentration n en particules marquées ne dépend que de x et de t. En régime stationnaire, n et la densité de courant J_x ne dépendent en fait plus que de x.



S'il n'y a pas d'accumulation dans la petite tranche, ce qui entre est égal ce qui sort soit :

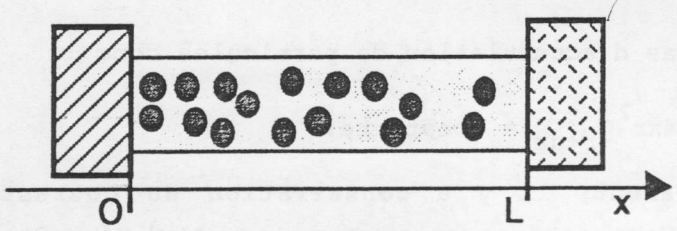
$$J_x S = J_{x+dx} S = I \quad \text{d'où } J_x = J_{x+dx} = \text{constante}$$

I représente le courant ou débit de particules au travers de S.

En régime stationnaire, on a donc conservation du débit de la quantité transportée.

2-5-1-2 : Résolution avec conditions aux limites.

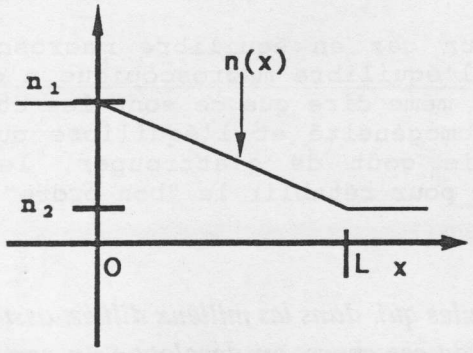
On considère ici un tuyau de longueur L, de section S constante telle que la concentration des particules marquées soit imposée aux deux extrémités du tuyau.



On note $n_1 = n(x=0)$ et $n_2 = n(x=L)$ et n(x) la concentration à l'abscisse x. La conservation du débit de particules impose $I = J_x S$ = constante et la loi de Fick $J_x = -D\frac{dn}{dx}$. On a donc en particulier $J_x = -D\,\frac{(n_2 - n_1)}{L} = \frac{(n(x) - n_1)}{x}$ (-D)

Ceci nous donne pour n(x) et I :

$$n(x) = n_1 + (n_2 - n_1)\frac{x}{L} \quad \text{et} \quad I = \frac{DS}{L}(n_1 - n_2)$$



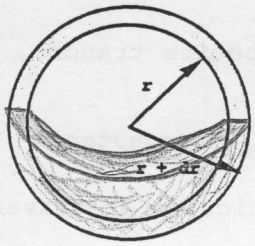
On a donc pour $n_1 > n_2$ une décroissance linéaire de n.

On notera que le courant de particules est proportionnel à la différence de concentration entre les deux bouts du tuyau tout comme le courant électrique

dans un fil conducteur est proportionnel à la différence de potentiel entre les deux extrémités du fil.

2-5-2 : Problème unidirectionnel à symétrie sphérique.

On considère un problème stationnaire à symétrie sphérique où la concentration en particules ne dépend que de la distance r à un point O fixe. Le vecteur densité de courant de particules est alors forcément radial et ne dépend que de r. Faisons un bilan de particules dans une coquille de matériau prise entre r et r+dr.



Dans la sphère de rayon r, il entre par unité de temps $\{J(r)4\pi r^2\}_r$. Dans la sphère de rayon r+dr, il sort par unité de temps $\{J(r)4\pi r^2\}_{r+dr}$.

(Remarque : La notation $\{f(r)\}_r$ signifie que la fonction f est calculée en r.)

En régime stationnaire, on n'a pas d'accumulation de particules donc :

$$\{J(r)4\pi r^2\}_r = \{J(r)4\pi r^2\}_{r+dr} = \text{constante.}$$

On retrouve qu'en régime permanent, il y a **conservation du courant I de particules** avec $I = J(r)4\pi r^2$. Vous noterez au passage que $J(r)$ décroît ici en $\frac{1}{r^2}$ afin de conserver constant le débit de particules.

Exercice : Trouver n(r) à partir de la loi de Fick.

III: ASPECT MICROSCOPIQUE DE LA DIFFUSION.

☞ Comment une particule marquée peut-elle diffuser d'un point à un autre d'un volume? Là encore, c'est le modèle microscopique du gaz qui donne la réponse.

Souvenons nous en effet que dans un gaz en équilibre macroscopique, les molécules ne cessent de se choquer : l'équilibre macroscopique n'est en aucun cas un équilibre microscopique. On peut même dire que ce sont les chocs nombreux qui tendent rapidement à rétablir l'homogénéité et l'équilibre du milieu. Si quelques molécules avaient le mauvais goût de s'attrouper, les molécules voisines se hâteraient de les disperser pour rétablir le "bon ordre" du milieu.

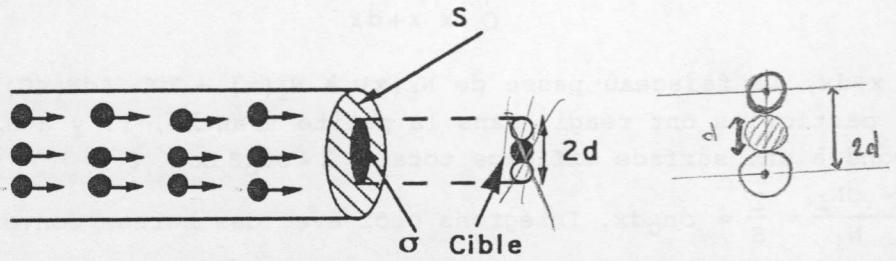
Ce sont donc les chocs nombreux entre particules qui, dans les milieux dilués, assurent le passage de l'équilibre local à l'équilibre global. Autour de ces chocs, on développe un certain nombre de concepts très utiles : section efficace, libre parcours moyen etc...

$\|\vec{v}_m\| = 0$

3-1 : La notion de section efficace de diffusion sur un modèle simple.

3-1-1 : Présentation du concept.

On considère un gaz qu'on modélise comme un ensemble de boules dures de diamètre d. Considérons dans ce gaz une particule fixe (on se place dans le référentiel de cette particule) et un faisceau homocinétique de particules incidentes de section orthogonale S.



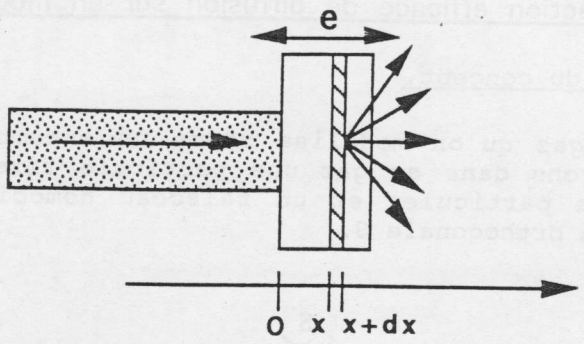
Toute la section S du faisceau n'est pas efficace pour donner un choc avec la particule cible. Seules les molécules se trouvant dans un certaine section σ du faisceau incident pourront donner un choc avec la cible. σ homogène à une surface est appelée section efficace de choc totale de la particule cible. Si on appelle N_d le nombre de particule diffusée par unité de temps et N_i le nombre de particules incidentes par unité de temps, la probabilité d'un choc vaut $\frac{\sigma}{s} = \frac{N_d}{N_i}$ de sorte que σ a la signification physique d'une probabilité dimensionnée. Si on appelle d le diamètre des molécules, seules les molécules dont le centre se trouve à une distance inférieure à d de la cible peuvent donner un choc. On a donc $\sigma = \pi d^2$.

3-1-2 : Généralisation.

De manière générale, pour caractériser un choc ou plus généralement une interaction entre particules, on associe à cette particule une surface σ telle que la probabilité d'interaction de cette particule avec un faisceau incident de section s vaille $p = \frac{\sigma}{s}$. σ n'est donc pas généralement liée à la surface projetée de la particule πd^2. Il faut davantage la voir comme une probabilité dimensionnée. On définit ainsi des sections efficaces de capture d'une particule ou une section efficace de diffusion de la lumière etc..

3-1-3 : Application : atténuation d'un faisceau par une cible mince.

On considère un faisceau incident contenant N_i^o particules par unité de temps de section S. En x = 0, il arrive sur une cible d'épaisseur e orthogonale à Ox. Cette cible contient n_c cibles par unité de volume. Chacune de ces cibles est caractérisée par une section efficace d'interaction σ, avec les particules incidentes. Les cibles restent fixes au sein du matériau. Au cours de la traversée de l'échantillon le faisceau incident s'atténue à cause des interactions avec la cible de sorte qu'en x le nombre de particules incidentes ne vaut plus que $N_i(x)$.



Entre x et x+dx, le faisceau passe de $N_i(x)$ à $N_i(x) + dN_i$ ($dN_i<0$) de sorte que $dN_d = - dN_i$ particules ont réagi. Dans la petite tranche, il y a $n_c S dx$ cibles ce qui correspond à une surface efficace totale $\Sigma = \sigma n_c S dx$. n_c nombre de cible

On a alors $\frac{- dN_i}{N_i} = \frac{\Sigma}{S} = \sigma n_c dx$. Intégrons ceci avec des bornes convenables :

$$\int_{N_i^0}^{N_i} -\frac{du}{u} = \int_0^x \sigma n_c \, dv$$

Soit encore : $N_i(x) = N_i^0 \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right)$ où $L_d = \frac{1}{\sigma n_c}$

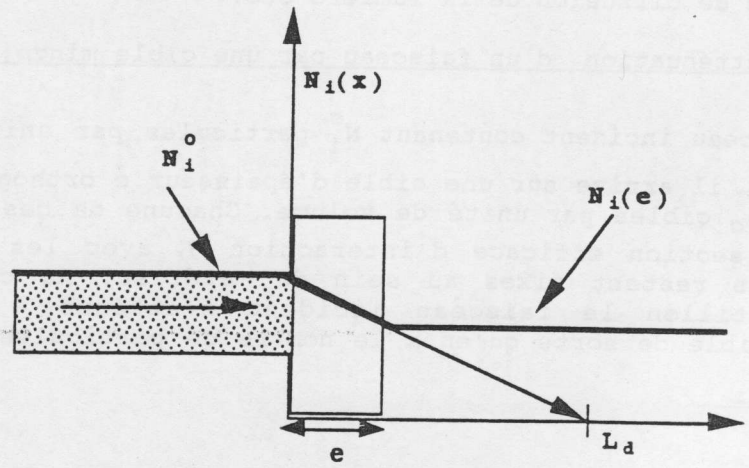
On a une atténuation exponentielle du faisceau sur une échelle typique de longueur égale à L_d et appelée longueur de diffusion. On dira que la cible est mince si son épaisseur est faible devant la longueur de diffusion. On a alors $\frac{x}{L_d} \leq \frac{e}{L_d} \ll 1$.

Un développement limité au premier ordre en $\frac{x}{L_d}$ de $N_i(x)$ donne :

$$N_i(x) = N_i^0 \left(1 - \frac{x}{L_d}\right)$$

On a une faible atténuation linéaire du faisceau.

Atténuation d'un faisceau par une cible mince.



cible mince $e \ll L_d$

3-2 : Libre parcours moyen et durée moyenne entre deux chocs.

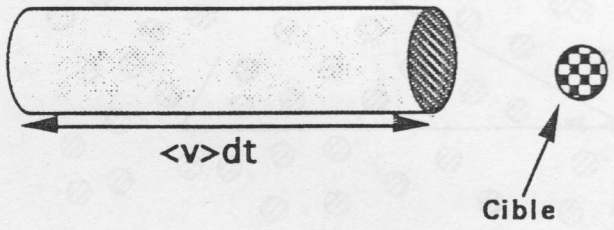
3-2-1: Définitions.

On appelle libre parcours moyen d'une particule (lpm), la distance moyenne parcourue par une molécule du gaz entre chocs successifs. On la note λ.

Si $\langle v \rangle$ désigne la moyenne du module de la vitesse, le temps moyen τ entre deux chocs est défini par $\boxed{\tau = \frac{\lambda}{\langle v \rangle}}$.

3-2-2 : Calcul de λ dans un modèle simple.

On reprend le modèle d'une cible fixe sur laquelle arrive un faisceau incident homocinétique de section.



Si on appelle n le nombre de particules incidentes par unité de temps et si on assimile grossièrement leur vitesse d'ensemble à $\langle v \rangle$, $n\sigma\langle v \rangle dt$ chocs vont avoir lieu pendant dt. On peut écrire $n\sigma\langle v \rangle dt = \frac{dt}{\tau}$ où τ est le temps moyen entre deux chocs d'où :

$$\tau = \frac{1}{n\sigma\langle v \rangle} \quad \text{et donc} \quad \lambda = \langle v \rangle\tau \text{ soit } \lambda = \frac{1}{n\sigma}$$

Un calcul plus rigoureux tenant compte de la vitesse relative entre particules montre qu'en fait : $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$

3-2-3 : Cas du gaz parfait.

3-2-3-1 : expression littérale du lpm.

L'équation d'état du gaz parfait $PV = Nk_BT$ peut aussi s'écrire $P = nk_BT$. On en déduit dans un modèle de boule dures le lpm d'une particule du gaz :

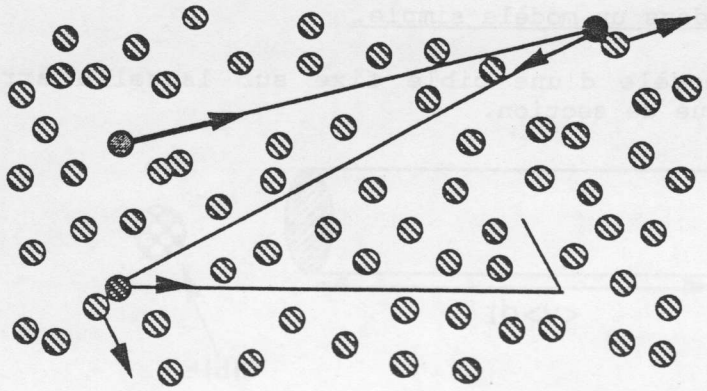
$$\lambda = \frac{k_BT}{\sqrt{2}\sigma P} \quad (1)$$

Il croît avec la température (énergie cinétique) et diminue avec la pression (densité du gaz), ce qui est physiquement satisfaisant.

3-2-3-2 :Résultats et ordres de grandeur.

La mesure de σ, quantité liée au diamètre de Van der Walls des molécules est directement accessible par l'étude des propriétés macroscopiques du gaz (Voir chapitre IX). Ce diamètre est de l'ordre de quelques Angstrom alors que la distance moyenne entre particules est de quelques dizaines d'Angstrom. Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), avec (1) le λ calculé vaut quelques centaines d'Angstrom.

La distance moyenne parcourue dans une molécule dans les CNTP est donc sensiblement dix fois plus grande que la distance moyenne entre molécules. Les molécules se faufilent très bien dans le gaz, ce qui justifie à posteriori l'hypothèse de rareté des chocs émises en théorie cinétique des gaz. A des pressions de l'ordre de 10^{-4} mm de Hg ce qui correspond tout de même à des densités de 10^{13} particules par cm^3, le lpm est de l'ordre de quelques centimètres.

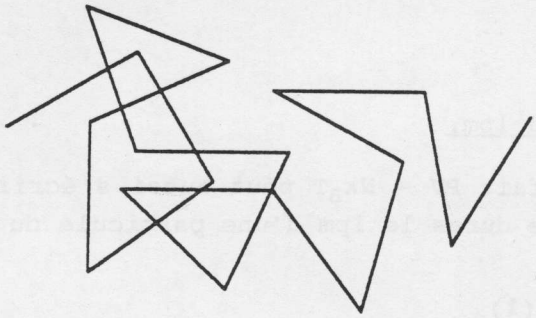


3-3 : Calcul du coefficient d'audodiffusion et notion de diffusivité.

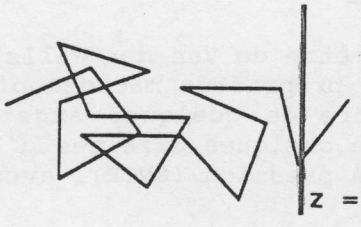
3-3-1 : Modèle d'Einstein de la diffusion.

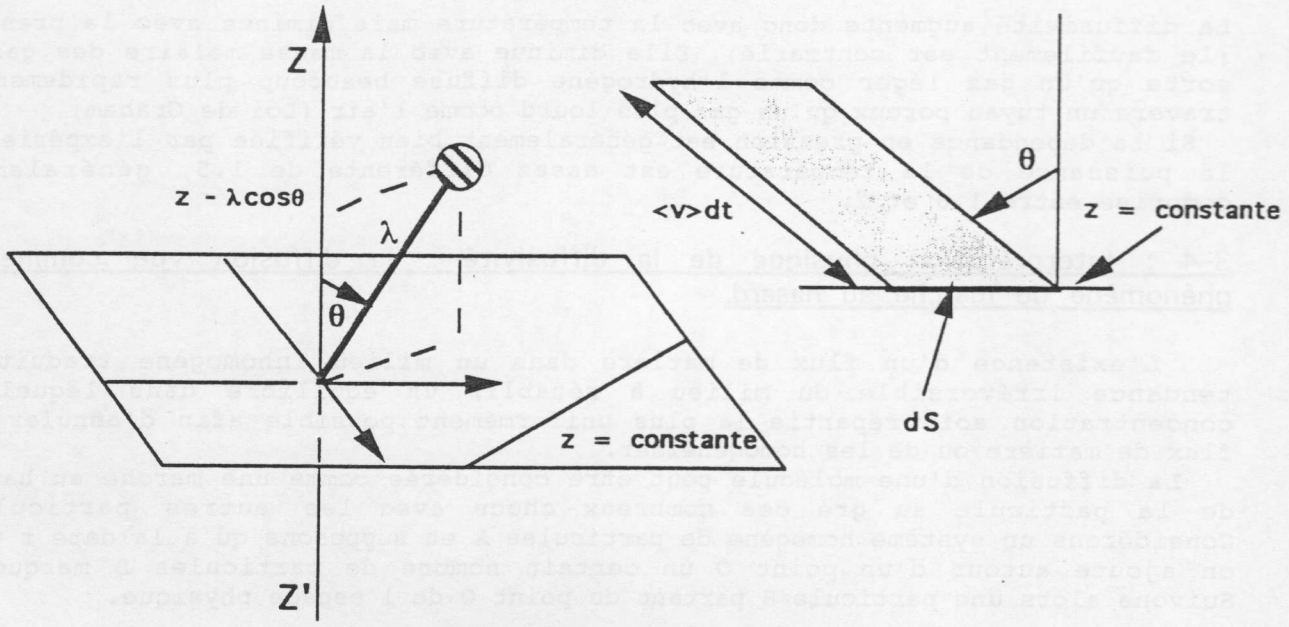
On se propose de calculer le nombre de molécules marquées qui traverse un plan z = constante dans un problème unidimensionnel où la concentration des particules ne dépend que de z et du temps : n(z,t). Dans le modèle d'Einstein de la diffusion, on suppose que les molécules ont un mouvement aléatoire (on dit aussi stochastique), qu'elles parcourent entre deux chocs une distance **constante** égale au lpm λ vu précédemment à une vitesse constante <v>.

Mouvement "Brownien" d'une molécule dans un gaz



Les molécules qui atteignent exactement le plan à la date t sont donc toutes celles qui se trouvaient exactement à la distance λ du plan . Si la vitesse de la particule fait un angle θ avec le plan, la concentration des molécules qui atteignent juste le plan avec cet angle est donc égal à $n(z - \lambda\cos\theta)$..





On en déduit que le nombre dN_θ qui atteint une surface dS du plan avec un angle θ pendant la durée dt vaut : $n(z-\lambda\cos\theta)\langle v\rangle dS dt$. Le mouvement étant totalement aléatoire, la proportion de particules qui font l'angle θ à $d\theta$ près avec le plan z = constante est égal à $\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{2\pi\sin\theta\, d\theta}{4\pi}$ soit encore $\frac{\sin\theta\, d\theta}{2}$. Cela correspond au nombre de cas favorables ($d\Omega$) sur le nombre total de cas (4π).

Finalement, le nombre total dN de molécules qui traverse la surface dS pendant la durée dt est tel que $J_z = \frac{dN}{dS dt}$ soit :

$$J_z = \int_0^{\pi} n(z-\lambda\cos\theta)\langle v\rangle \frac{\sin\theta\cos\theta}{2}\, d\theta$$

Comme λ est microscopique, on peut écrire $n(z-\lambda\cos\theta) = n(z) - \lambda\cos\theta \frac{dn}{dz}$.

On a donc en fait : $J_z = -\frac{\lambda\langle v\rangle}{2}\frac{dn}{dz}\int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta$

soit finalement : $J_z = -\frac{\lambda\langle v\rangle}{3}\frac{dn}{dz}$. Le coefficient D de diffusion qu'on appelle aussi diffusivité est donc égale à $\frac{\lambda\langle v\rangle}{3}$. On retrouvera toujours ce type de loi dans un phénomène de diffusion.

3-3-2 : Diffusivité du gaz parfait.

Pour un gaz parfait, on a $\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma P}$ et $\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$. Il en résulte que la diffusivité s'écrit $D = C\frac{T^{\frac{3}{2}}}{P\sqrt{M}}$ où C est une constante multiplicative sans intérêt.

La diffusivité augmente donc avec la température mais diminue avec la pression (le faufilement est contrarié). Elle diminue avec la masse molaire des gaz de sorte qu'un gaz léger comme l'hydrogène diffuse beaucoup plus rapidement à travers un tuyau poreux qu'un gaz plus lourd comme l'air (Loi de Graham).

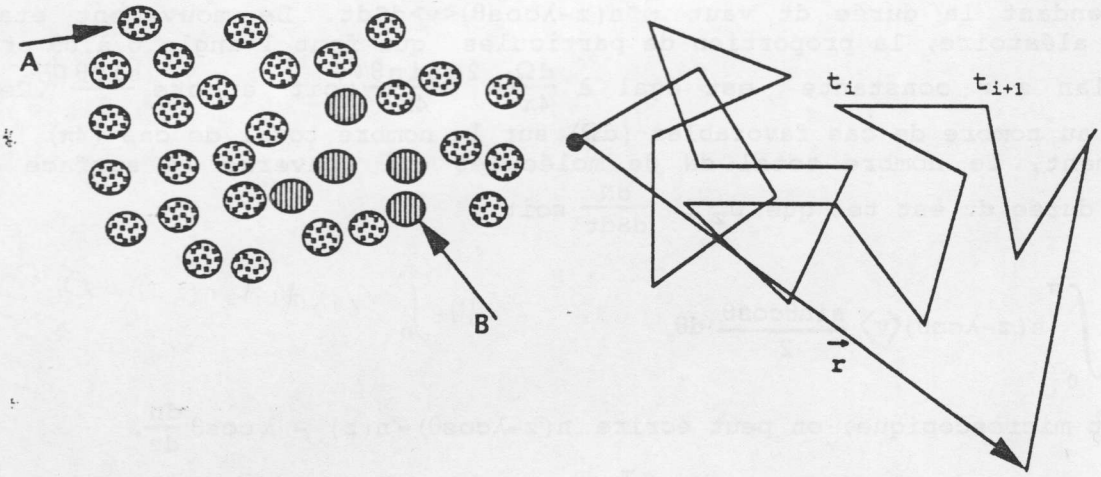
Si la dépendance en pression est généralement bien vérifiée par l'expérience, la puissance de la température est assez différente de 1.5, généralement comprise entre 1.6 et 2.

3-4 : Interprétation physique de la diffusivité : la diffusion vue comme un phénomène de marche au hasard.

L'existence d'un flux de matière dans un milieu inhomogène traduit la tendance irréversible du milieu à rétablir un équilibre dans lequel la concentration soit répartie la plus uniformément possible afin d'annuler les flux de matière ou de les homogénéiser.

La diffusion d'une molécule peut être considérée comme une marche au hasard de la particule au gré des nombreux chocs avec les autres particules. Considérons un système homogène de particules A et supposons qu'à la date t = 0, on ajoute autour d'un point O un certain nombre de particules B marquées. Suivons alors une particule B partant du point O de l'espace physique.

Mouvement "Brownien" d'une molécule B dans un gaz



Appelons $\vec{r_i}$ le rayon vecteur joignant la position de la particule entre les dates t_i et t_{i+1} correspondant au ième et au (i+1)ème choc.

Au bout d'un temps t correspondant à N chocs avec N >>1, la particule est en M tel que :

$$\vec{r} = \overrightarrow{OM} = \sum_{i=1}^{i=N} \vec{r_i}$$

On en déduit :

$$r^2 = \sum_{i=1}^{i=N} r_i^2 + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \vec{r_i}.\vec{r_j}$$

Le nombre de chocs étant fantastiquement grand, seule la moyenne sur de nombreux chocs de r^2 a un sens physique .

On a donc :

$$< r^2 > = \sum_{i=1}^{i=N} < r_i^2 > \quad \text{car} \quad \sum_{i,j(i\neq j)} < \vec{r_i}.\vec{r_j} > = 0, \text{ les angles entre } \vec{r_i} \text{ et } \vec{r_j} \text{ étant tout à fait aléatoires.}$$

Notons $d^2 = < r_i^2 >$ et θ la durée moyenne entre deux chocs, on a alors :

$$t = N\theta \text{ et } < r^2 > = Nd^2 \quad \text{soit encore} \quad < r^2 > = \frac{d^2}{\theta} t$$

Le moyenne du carré de la distance parcourue par une molécule est proportionnelle au temps de parcours avec un coefficient multiplicatif homogène à une distance au carré sur un temps, c'est à dire aussi à une diffusivité. Ce coefficient est d'autant plus élevé que les particules B diffusent bien, on est donc amené à penser que D est probablement proportionnel à ce coefficient :

$$D \propto \frac{d^2}{\theta} = \frac{< r^2 >}{t}$$

Dit autrement, une molécule qui diffuse d'un point O atteindra une distance L en un temps $t = T_{diff}$ tel que $D \propto \frac{L^2}{T_{diff}}$, c'est à dire que le temps typique de diffusion d'une particule vérifie :

$$T_{diff} \propto \frac{L^2}{D}$$

C'est l'interprétation physique de la diffusivité D.